

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01L 21/304, 21/321, B24B 37/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/1498' (43) 国際公開日 1998年4月9日(09.04.98)																																				
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03490 (22) 国際出願日 1997年9月30日(30.09.97) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平8/258766</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/258767</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/258768</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/258770</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/258774</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/258775</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/258776</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/258781</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/259138</td> <td>1996年9月30日(30.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/14371</td> <td>1997年1月28日(28.01.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/112396</td> <td>1997年4月30日(30.04.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/207866</td> <td>1997年8月1日(01.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒163-04 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 吉田誠人(YOSHIDA, Masato)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市松代3-4-3 日立化成松代ハウス202号 Ibaraki, (JP) 芦沢寅之助(ASHIZAWA, Toranosuke)(JP/JP) 〒312 茨城県ひたちなか市足崎315-18 Ibaraki, (JP)		特願平8/258766	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/258767	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/258768	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/258770	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/258774	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/258775	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/258776	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/258781	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平8/259138	1996年9月30日(30.09.96)	JP	特願平9/14371	1997年1月28日(28.01.97)	JP	特願平9/112396	1997年4月30日(30.04.97)	JP	特願平9/207866	1997年8月1日(01.08.97)	JP	寺崎裕樹(TERASAKI, Hiroki)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市花畑1-15-18 日立化成紫峰寮B207号 Ibaraki, (JP) 倉田 靖(KURATA, Yasushi)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市東岡563-38 Ibaraki, (JP) 松沢 純(MATSUZAWA, Jun)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市松代3-4-3 日立化成松代ハウス104号 Ibaraki, (JP) 丹野清仁(TANNO, Kiyohito)(JP/JP) 〒319-12 茨城県日立市石名坂町2-27-14 Ibaraki, (JP) 大槻裕人(OOTUKI, Yuuto)(JP/JP) 〒316 茨城県日立市台原町1-4-8 Ibaraki, (JP) (74) 代理人 弁理士 富田和子, 外(TOMITA, Kazuko et al.) 〒220 神奈川県横浜市西区北幸2丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa, (JP) (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平8/258766	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/258767	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/258768	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/258770	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/258774	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/258775	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/258776	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/258781	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平8/259138	1996年9月30日(30.09.96)	JP																																				
特願平9/14371	1997年1月28日(28.01.97)	JP																																				
特願平9/112396	1997年4月30日(30.04.97)	JP																																				
特願平9/207866	1997年8月1日(01.08.97)	JP																																				
(54) Title: CERIUM OXIDE ABRASIVE AND METHOD OF ABRADING SUBSTRATES (54)発明の名称 酸化セリウム研磨剤および基板の研磨法 (57) Abstract A cerium oxide abrasive for abrading surfaces of an SiO ₂ insulating film or the like film without causing defects and at high speeds The abrasive includes a slurry obtained by dispersing, in a medium, the cerium oxide particles having diameters of primary particles of from 10 to 600 nm, a median value of 30 to 250 nm, a median value of particle diameters of 150 to 600 nm, and a maximum diameter of not larger than 3000 nm.																																						

(57) 要約

本発明は、 SiO_2 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨する酸化セリウム研磨剤を提供するものである。

本発明の研磨剤は、一次粒子の径が $10 \sim 600 \text{ nm}$ で中央値が $30 \sim 250 \text{ nm}$ であり粒子径の中央値が $150 \sim 600 \text{ nm}$ で最大径が 3000 nm 以下である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	CN	中国	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	CW	キニアビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	ID	インドネシア	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KR	大韓民国	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア			SD	スーダン		

明細書

酸化セリウム研磨剤および基板の研磨法

技術分野

本発明は、本発明は、酸化セリウム研磨剤および基板の研磨法に関する。

背景技術

従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD (chemical vapor deposition)、低圧-CVD等の方法で形成されるSiO₂絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨剤として、コロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液でpH調整を行って製造している。しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が十分な速度を持たず、実用化には低研磨速度という技術課題がある。

一方、フォトマスク用ガラス表面研磨として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって研磨表面に傷が入りにくいことから仕上げ鏡面研磨に有用である。

また、酸化セリウムは強い酸化剤として知られるように化学的活性な性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、フォトマスク用ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま無機絶縁膜研磨に適用すると、1次粒子径が大きく、そのため絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。

発明の開示

本発明は、 SiO_2 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤および基板の研磨法を提供するものである。

本発明の酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径の中央値が $30 \sim 250 \text{ nm}$ であり粒子径の中央値が $150 \sim 600 \text{ nm}$ である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものである。

また本発明の酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径の中央値が $100 \sim 250 \text{ nm}$ であり粒子径の中央値が $150 \sim 350 \text{ nm}$ である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものであることができる。

上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子の最大径は 600 nm 以下が好ましく、一次粒子径は $10 \sim 600 \text{ nm}$ であることが好ましい。

また本発明の酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径の中央値が30～70nmであり粒子径の中央値が250～600nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものであることができる。

上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子径は10～100nmであることが好ましい。

本発明の酸化セリウム研磨剤では、酸化セリウム粒子の最大径は3000nm以下であることが好ましい。

媒体として水を使用することができ、例えば水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤および水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種である分散剤が使用され、ポリアクリル酸アンモニウム塩が好ましい。

酸化セリウム粒子は炭酸セリウムを焼成した酸化セリウムが好ましく使用される。

半発明の酸化セリウム研磨剤で、例えばシリカ膜が形成された半導体チップ等の所定の基板を研磨することができる。

発明を実施するための最良の形態

一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硫酸塩、砒酸塩等のセリウム化合物を焼成することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成されるSiO₂絶縁膜は1次粒子径が

大きく、かつ結晶歪が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、あまり結晶性を上げないで作製される。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属およびハロゲン類の含有率は1 ppm以下に抑えることが好ましい。

本発明の研磨剤は高純度のもので、Na、K、Si、Mg、Ca、Zr、Ti、Ni、Cr、Feはそれぞれ1 ppm以下、Alは10 ppm以下である。

本発明において、酸化セリウム粒子を作製する方法として焼成法が使用できる。ただし、研磨傷が入らない粒子を作製するためにできるだけ結晶性を上げない低温焼成が好ましい。セリウム化合物の酸化温度が300℃であることから、焼成温度は600℃以上900℃以下が好ましい。

炭酸セリウムを600℃以上900℃以下で5～300分、酸素ガス等の酸化雰囲気中で焼成すること好ましい。

焼成された酸化セリウムは、ジェットミル等の乾式粉碎、ビーズミル等の湿式粉碎で粉碎することができる。ジェットミルは例えば化学工業論文集第6巻第5号(1980年)527～532頁に説明されている。焼成された酸化セリウムをジェットミル等の乾式粉碎で粉碎すると粉碎残りの発生が観察された。

本発明における酸化セリウムスラリーは、上記の方法により製造された酸化セリウム粒子を含有する水溶液または

この水溶液から回収した酸化セリウム粒子、水および必要に応じて分散剤からなる組成物を分散させることによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度には制限は無いが、懸濁液の取り扱い易さから0.1～10重量%の範囲が好ましい。また分散剤としては、金属イオン類を含まないものとして、アクリル酸重合体およびそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体およびそのアンモニウム塩、ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類などが挙げられる。

ポリアクリル酸アンモニウム塩、特に重量平均分子量5000～20000のポリアクリル酸アンモニウム塩が好ましい。これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分散性および沈降防止性などから酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から5重量部の範囲が好ましく、その分散効果を高めるためには分散処理時に分散機の中に粒子と同時に入れることが好ましい。

これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。

特に酸化セリウム粒子を $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子として分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌式ミルなどの湿式分散機を用いることが好ましい。また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時または処理後にアンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。

本発明の酸化セリウム研磨剤は、上記スラリーをそのまま使用してもよいが、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を添加して研磨剤とすることができる。

本発明のスラリーに分散される酸化セリウム粒子を構成する一次粒子径の中央値は $30 \sim 250\ \text{nm}$ であり、粒子径の中央値は $150 \sim 600\ \text{nm}$ である。

一次粒子径の中央値が $30\ \text{nm}$ 未満または粒子径の中央値が $150\ \text{nm}$ 未満であれば SiO_2 絶縁膜等の被研磨面を高速に研磨することができず、一次粒子径の中央値が $250\ \text{nm}$ を越えるまたは粒子径の中央値が $600\ \text{nm}$ を越えると SiO_2 絶縁膜等の被研磨面に傷が発生する。

また、一次粒子径の中央値が $100 \sim 250\ \text{nm}$ であり粒子径の中央値が $150 \sim 350\ \text{nm}$ である酸化セリウム粒子が好ましく、それぞれの中央値が上記下限値未満であると研磨速度が小さくなり、上限値を越えると傷が発生しやすい。

上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子の最大径は600nm以下が好ましく、一次粒子径は10～600nmであることが好ましい。一次粒子が600nmを上限値を越えると傷が発生しやすく、10nm未満であると研磨速度が小さくなる。

また、一次粒子径の中央値が30～70nmであり粒子径の中央値が250～600nmである酸化セリウム粒子が好ましく、それぞれの中央値が上記下限値未満であると研磨速度が小さくなり、上限値を越えると傷が発生しやすい。

上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子径は10～100nmであることが好ましく、一次粒子が10nm未満であると研磨速度が小さくなり、100nmを上限値を越えると傷が発生しやすくなる。

本発明の酸化セリウム研磨剤では、酸化セリウム粒子の最大径は3000nm以下であることが好ましい。酸化セリウム粒子の最大径が3000nmを越えると傷が発生しやすい。

焼成酸化セリウムをジェットミル等の乾式粉碎で粉碎した酸化セリウム粒子には粉碎残りが含まれ、この粉碎残り粒子は一次粒子が再凝集した凝集体とは異なっており、研磨時の応力により破壊され活性面を発生すると推定され、SiO₂絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することに寄与していると考えられる。

本発明のスラリーには、 3000 nm 以下の粉碎残り粒子を含むことができる。

本発明で、一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（例えば（株）日立製作所製 S-900型）による観察で測定する。スラリー粒子である酸化セリウム粒子径は、レーザ回折法（例えばマルバーンインスツルメンツ社製 Master Sizer microp lus、屈折率：1.9285、光源：He-Neレーザー、吸収0）によって測定する。

本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子を構成する一次粒子のアスペクト比は、1～2、中央値1.3が好ましい。アスペクト比は走査型電子顕微鏡（例えば（株）日立製作所製 S-900型）による観察で測定する。

本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子として、粉末X線リートベルト法（RIETAN-94）による解析で等方的微小歪を表わす構造パラメーター：Yの値が0.01以上0.70以下である酸化セリウム粒子を使用することができる。このような結晶歪みを有する酸化セリウム粒子を使用することにより、被研磨表面に傷をつけることなく、かつ高速に研磨することができる。

本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子の比表面積は $7\sim45\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。比表面積が $7\text{ m}^2/\text{g}$ 未満だと被研磨表面に傷をつけるやすくなり、 $45\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると研磨速度が遅くなる傾向にある。スラリーの

酸化セリウム粒子の比表面積は分散される酸化セリウム粒子の比表面積と同じである。

本発明のスラリー中の酸化セリウム粒子のゼータ電位は -100 mV 以上 -10 mV が好ましい。これにより酸化セリウム粒子の分散性を良好にし、被研磨表面に傷をつけることなく、かつ高速に研磨することができる。

本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子は、平均粒径が 200 nm 以上 400 nm 以下で粒度分布の半値幅が 300 nm 以下とすることができる。

本発明のスラリーの pH は 7 以上 10 以下が好ましく、8 以上 9 以下がより好ましい。

スラリー調整後、ポリエチレン等の容器に入れ $5 \sim 55^\circ\text{C}$ で 7 日以上、より好ましくは 30 日以上放置して使用すれば傷の発生が少なくなる。

本発明のスラリーは分散性に優れ沈降速度が遅く、直径 10 cm 高さ 1 m の円中のどの高さの位置でも 2 時間放置濃度変化率が 10% 未満である。

本発明の酸化セリウム研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、低圧 CVD 法、プラズマ CVD 法等が挙げられる。低圧 CVD 法による SiO_2 絶縁膜形成は、 Si 源としてモノシラン： SiH_4 、酸素源として酸素： O_2 を用いる。この SiH_4 - O_2 系酸化反応を 400°C 程度以下の低温で行わせることにより得られる。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン (P) をドーピングするとき

には、 SiH_4 - O_2 - PH_3 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、 Si 源として SiH_4 、酸素源として N_2O を用いた SiH_4 - N_2O 系ガスとテトラエトキシシラン (TEOS) を Si 源に用いた $\text{TEOS}-\text{O}_2$ 系ガス (TEOS-プラズマCVD法) が挙げられる。基板温度は $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、反応圧力は $67 \sim 400 \text{ Pa}$ の範囲が好ましい。このように、本発明の SiO_2 絶縁膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。

所定の基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に SiO_2 絶縁膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された SiO_2 絶縁膜層を上記酸化セリウム研磨剤で研磨することによって、 SiO_2 絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布 (パッド) を貼り付けた (回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある) 定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはスラリーが溜まる様な溝加

工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体が飛び出さない様に 100 r p m 以下の低回転が好ましく、半導体基板にかける圧力は研磨後に傷が発生しない様に 1 k g / c m² 以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化された S i O₂ 絶縁膜層の上に、第 2 層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度上記方法により S i O₂ 絶縁膜を形成後、上記酸化セリウム研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

本発明の酸化セリウム研磨剤は、半導体基板に形成された S i O₂ 絶縁膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された S i O₂ 絶縁膜、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、I T O (indium tin oxide) 等の無機導電膜、ガラスおよび結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ

等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LED (light Emitting Diode) サファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨するために使用される。

このように本発明において所定の基板とは、SiO₂絶縁膜が形成された半導体基板、SiO₂絶縁膜が形成された配線板、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトリソ・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラスおよび結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を含む。

酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーと所定の基板上に設けられた絶縁膜層の一部との化学反応により、反応層を形成させ、その反応層を酸化セリウム粒子で機械的に除去することにより、高速かつ研磨傷が入らないで絶縁膜層を研磨することができる。

フォトリソ用ガラス表面研磨として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって研磨表面に傷が入りにくいことから仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウムは強い酸化剤として知られるように化学的活

性な性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、フォトマスク用ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま絶縁膜研磨に適用すると、粒子の結晶性が高く、そのため絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。

結晶性を決定する因子として、結晶子サイズと結晶歪がある。結晶子サイズが $1\mu\text{m}$ 以上と極端に大きいときには研磨傷が入りやすく、また結晶子サイズが小さくても結晶歪のない粒子を用いると研磨傷が入ることがある。ただし、結晶性が低すぎて研磨傷が入らないが、高速研磨ができない酸化セリウム粒子もある。したがって、研磨傷が入らず、かつ高速研磨を可能にする酸化セリウム粒子には適正な粒子サイズの範囲、歪の度合がある。研磨速度を決定する因子として、上記記述の粒子の結晶性ばかりでなく酸化セリウムの活性な化学的性質がある。

粒子硬度が酸化セリウム粒子よりかたいシリカ粒子を使用したにも関わらずシリカスラリーの研磨速度は酸化セリウムスラリーの研磨速度より著しく遅い。このことは、化学機械研磨法の化学的因子が酸化セリウムスラリーの方が強いことを示している。SiO₂絶縁膜表面はpH 3以上の水素濃度溶液中では負に帯電している。正に帯電している酸化セリウム粒子を使用したスラリーで研磨すると、酸化セリウムを主成分とした不活性膜が形成される。この不活性膜は水洗では除去できず、硝酸等の強酸性液によって除去されるものである。酸による不活性膜除去と同時に絶縁膜層が1000nm以上除去される。除去された絶縁膜は不活性膜形成時に生成された反応層である。また、酸化セリウム粒子が負に帯電しているときにも不活性膜が形成される。不活性膜の絶縁膜への付着度は粒子の帯電度合に依存する。たとえば帯電している負の絶対値が大きいときに形成する不活性膜は水洗、ブラシ洗浄により取り除くことができる。すなわち、不活性膜と反応層の形成度合は粒子の帯電状態に依存する。この不活性膜形成の現象は、シリカスラリーには見られず酸化セリウムスラリー特有の現象であり、この現象が高速研磨を決定する1つの因子である。この不活性膜と反応層を酸化セリウム粒子が削り取る。この現象が化学機械研磨法の機械的要素である。粒子の結晶性が悪いと反応層を除去することができず研磨速度が遅くなる。反対に結晶性が良い粒子では反応層を容易に除去

でき、除去後すばやく形成される反応層も素早く削りとることができ、反応層形成一粒子による研磨が次々に起こり結果として、高速研磨が可能となる。

スラリー中の粒子の荷電状態を調べる方法として、ゼータ電位測定法がある。具体的な原理として、両側に白金製電極を取り付けてあるような測定セルに酸化セリウムスラリーをいれ、両電極に電圧を印加する。電圧を印加することにより電荷を持った酸化セリウム粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求め、知られている移動速度とゼータ電位との関係式から粒子のゼータ電位を求めることができる。不活性膜と反応層の形成には酸化セリウムスラリーのゼータ電位が -100 mV 以上が好ましい。ただし、正に帯電した粒子や、負に帯電していてもその絶対値が 10 mV より小さいときには、強固な不活性膜が形成され研磨傷が入らない最適な粒子による研磨はできない。そこで、スラリーのゼータ電位は -100 mV 以上 -10 mV 以下が好ましい。

酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤で、ある特定の1種類の膜の表面のみに研磨が進行しないような不活性膜を形成して、その他の膜を選択的に研磨することにより、基板上に2種類以上の異なる膜からなる形成層を研磨することができる。

基板上に2種類以上の異なる膜からなる形成層のうちある特定の1種類の膜の表面のみに研磨が進行しないような

不活性膜を形成して、その不活性膜が形成された膜部分をストッパーとして、その他の膜を選択的に研磨することにより前記形成層を平坦化することができる。

この研磨方法は、ある特定の層間絶縁膜や層間平坦化膜の表面に、研磨剤粒子或いは研磨液組成物と膜組成物との反応生成物からなる不活性膜が形成されるために、その膜の研磨がほとんど進行しないという特性を利用したものである。不活性膜とは、元々の被研磨膜よりも研磨速度が遅くなるような表面層をさす。この不活性膜が形成されるような特定の層間絶縁膜や層間平坦化膜が半導体チップのパターン形成に使用される場合には、その上層に研磨が進行する別の層間膜を形成することにより、下層の膜をストッパーとしてグローバルな平坦性を実現することが可能になる。

このような基板上に形成された２種類以上の異なる膜からなるものとしては、基板が半導体基板であり、その上の形成層が有機ＳＯＧ（spin-on glass）膜および化学気相堆積や熱酸化によって形成されたＳｉＯ₂膜であり、不活性化膜が形成される膜がＳｉＯ₂膜で、選択的に研磨される膜が有機ＳＯＧ膜とすることができる。

有機ＳＯＧ膜とは、例えばアルコキシシランおよびアルキルアルコキシシランをアルコールなどの有機溶媒中で水および触媒を添加することにより加水分解して得られる塗布液をスピコート法などにより基板に塗布後、加熱処理

により硬化されたものである。

このような絶縁膜において、絶縁中のシロキサン結合に由来する Si 原子数とアルキル基に由来する C 原子数が、

$$\text{C 原子数} / (\text{Si 原子数} + \text{C 原子数}) \geq 0.1$$

の関係にある絶縁膜が好ましい。

平坦化された有機 SOG 絶縁膜層の上に、CVD-SiO₂ 膜、そして第 2 層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度、下層 CVD-SiO₂ 薄膜および有機 SOG 絶縁膜を形成後、上記酸化セリウムスラリーを用いて研磨することによって、絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。この研磨方法を利用した 2 種類以上の膜からなる形成膜を研磨して目的とする構造を形成するプロセスにおいて、選択研磨を利用した平坦化によって、プロセスの簡略化および高精度化を実現することができる。

実施例 1

(酸化セリウム粒子の作製 1)

炭酸セリウム水和物 2 kg を白金製容器に入れ、800℃で 2 時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約 1 kg 得た。この粉末を X 線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は

30 ~ 100 μm であった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が190 nm、最大値が500 nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法 (RIETAN-94) による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメータ: Xの値が0.080、等方的微少歪みを表わす構造パラメータ: Yの値が0.223であった。酸化セリウム粉末1 kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1 μm から3 μm の大きな粉碎残り粒子と0.5から1 μm の粉碎残り粒子が混在していた。粉碎残り粒子は、一次粒子の凝集体ではない。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法 (RIETAN-94) による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメータ: Xの値が0.085、等方的微少歪みを表わす構造パラメータ: Yの値が0.264であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、10 m^2/g であることがわかった。

(酸化セリウム粒子の作製2)

炭酸セリウム水和物 2 k g を白金製容器に入れ、750℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を約1 k g 得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ、酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30～100 μ mであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が141 n m、最大値が400 n mであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(R I E T A N - 94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメータ：Xの値が0.101、等方的微少歪みを表わす構造パラメータ：Yの値が0.223であった。酸化セリウム粉末1 k g をジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1 μ mから3 μ mの大きな粉碎残り粒子と0.5から1 μ mの粉碎残り粒子が混在していた。粉碎残り粒子は、一次粒子の凝集体ではない。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(R I E T A N - 94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメータ：Xの値が0.104、等方的微少歪みを表わす構造パラメータ：Yの値が0.315であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。

さらにBET法による比表面積測定の結果、 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

(酸化セリウムスラリーの作製)

上記作製1, 2の酸化セリウム粒子 1 kg とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%) 23 g と脱イオン水 8977 g を混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを $1 \mu\text{m}$ フィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3重量%研磨剤を得た。スラリーのpHは8.3であった。

スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法(測定装置: マルバーンインスツルメンツ社製Master Sizer microp lus、屈折率: 1.9285、光源: He-Neレーザー、吸収0で測定)を用いて調べたところ、中央値がともに 200 nm であった。最大粒子径は 780 nm 以上の粒子が0体積%であった。

スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に 10 V の電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、それぞれマイナスに荷電し、 -50 mV 、 -63 mV

Vと絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。

(絶縁膜層の研磨)

保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製したSiO₂絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工荷重が300g/cm²になるように重しを載せた。

定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を50ml/分の速度で滴下しながら、定盤を30rpmで2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。

光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨によりそれぞれ600nm、580nm（研磨速度：300nm/分、290nm/分）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

実施例2

(酸化セリウム粒子の作製)

炭酸セリウム水和物 2 kg を白金製容器に入れ、700℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を約1 kg 得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30~100 μmであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が50 nm、最大値が100 nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメータ:Xの値が0.300、等方的微少歪みを表わす構造パラメータ:Yの値が0.350であった。

酸化セリウム粉末1 kg をジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、2 μmから4 μmの大きな粉碎残り粒子と0.5から1.2 μmの粉碎残り粒子が混在していた。粉碎残り粒子は、一次粒子の凝集体ではない。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメータ:Xの値が0.302、等方的微少歪みを表わす

構造パラメータ：Yの値が0.412であった。この結果、粉砕による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉砕により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

(酸化セリウムスラリーの作製)

上記作製の酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23gと脱イオン水8977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを $2 \mu\text{m}$ フィルターでろ過し、さらに脱イオン水を加えることにより3重量%の研磨剤を得た。スラリーpHは8.0であった。スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法(測定装置：Master Sizer製microp lus、屈折率：1.9285)を用いて調べたところ、中央値が 510 nm で、最大粒子径は 1430 nm 以上の粒子が0%であった。

スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に10Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、マイナスに荷電し、 -64 mV と絶対値が大きく分

散性が良好であることを確認した。

(絶縁膜層の研磨)

保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製したSiO₂絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が300g/cm²になるように重しを載せた。

定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を35ml/分の速度で滴下しながら、定盤を30rpmで2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により740nm（研磨速度：370nm/分）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

実施例 3

(酸化セリウム粒子の作製)

炭酸セリウム水和物 2 kg を白金製容器に入れ、800℃で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約1 kg 得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30～100 μmであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が190 nm、最大値が500 nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法 (RIETAN-94) による解析を行ったところ、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.080、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0.223であった。

酸化セリウム粉末1 kg をビーズミルを用いて湿式粉碎を行った。粉碎粒子を含む液を乾燥し、乾燥粒子をボールミル粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの粒子まで粉碎されており、大きな粉碎残りは見られなかった。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法 (RIETAN-94) による解析を行ったところ、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.

0.85、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0.300であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

(酸化セリウムスラリーの作製)

上記作製の酸化セリウム粒子1 kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%) 23 gと脱イオン水8977 gとを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを $1 \mu\text{m}$ フィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3重量%研磨剤を得た。スラリーpHは8.3であった。スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法(測定装置：Master Sizer製microp lus、屈折率：1.9285)を用いて調べたところ、中央値が290 nmで、最大粒子径は780 nm以上の粒子が0%であった。

スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に10 Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定

結果、マイナスに荷電し、 -50 mV と絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。

(絶縁膜層の研磨)

保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製した SiO_2 絶縁膜を形成させた Si ウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が 300 g/cm^2 になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を 35 ml/分 の速度で滴下しながら、定盤を 30 rpm で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。

研磨後、ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、 120°C の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により 560 nm （研磨速度： 280 nm/分 ）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

実施例 4

(酸化セリウム粒子の作製)

炭酸セリウム水和物 2 k g を白金製容器に入れ、700℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を約1 k g 得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30～100 μ mであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が50 nm、最大値が100 nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法 (RIETAN-94) による解析を行ったところ、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.300、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0.350であった。

酸化セリウム粉末1 k g をビーズミルを用いて湿式粉碎を行った。粉碎粒子を含む液を乾燥し、乾燥粒子をボールミル粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの粒子まで粉碎されており、大きな粉碎残りは見られなかった。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法 (RIETAN-94) による解析を行ったところ、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.302、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの

値が 0.450 であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらに B E T 法による比表面積測定の結果、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

(酸化セリウムスラリーの作製)

上記作製の酸化セリウム粒子 1 kg とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液 (40 重量%) 23 g と脱イオン水 8977 g とを混合し、攪拌しながら超音波分散を 10 分間施した。得られたスラリーを $1 \mu\text{m}$ フィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより 3 重量% 研磨剤を得た。スラリー pH は 8.5 であった。スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法 (測定装置: Master Sizer 製 microp lus、屈折率: 1.9285) を用いて調べたところ、中央値が 290 nm で、最大粒子径は 780 nm 以上の粒子が 0% であった。

スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に 10 V の電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、マイナスに荷電し、 -65 mV と絶対値が大きく分

散性が良好であることを確認した。

(絶縁膜層の研磨)

保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製した SiO_2 絶縁膜を形成させた Si ウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が 300 g/cm^2 になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を 35 ml/分 の速度で滴下しながら、定盤を 30 rpm で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。

研磨後、ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、 120°C の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により 400 nm （研磨速度： 200 nm/分 ）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

比較例

実施例と同様にTEOS-CVD法で作製した SiO_2 、

絶縁膜を形成させた Si ウエハについて、市販シリカスラリー（キャボット社製、商品名 SS 2 2 5）を用いて研磨を行った。この市販スラリーの pH は 10.3 で、SiO₂ 粒子を 12.5 重量% 含んでいるものである。研磨条件は実施例と同一である。その結果、研磨による傷は見られず、また均一に研磨がなされたが、2 分間の研磨により 150 nm（研磨速度：75 nm/分）の絶縁膜層しか削れなかった。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる研磨剤は、SiO₂ 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速で研磨することができ、特に半導体チップ等の所定の基板の研磨に用いるのに適している。

請求の範囲

1. 一次粒子径の中央値が30～250 nmであり粒子径の中央値が150～600 nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。
2. 一次粒子径の中央値が100～250 nmであり粒子径の中央値が150～350 nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。
3. 一次粒子径の中央値が30～70 nmであり粒子径の中央値が250～600 nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。
4. 酸化セリウム粒子の最大径が3000 nm以下である請求項1～3各項記載の酸化セリウム研磨剤。
5. 一次粒子の最大径が600 nm以下である請求項1または2記載の酸化セリウム研磨剤。
6. 一次粒子径が10～600 nmである請求項1または2記載の酸化セリウム研磨剤。
7. 一次粒子径が10～100 nmである請求項3記載の酸化セリウム研磨剤。
8. 媒体が水である請求項1～7各項記載の酸化セリウム研磨剤。

9. スラリーが分散剤を含む請求項 1 ～ 8 各項記載の酸化セリウム研磨剤。

10. 分散剤が水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤および水溶性アミンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 9 各項記載の酸化セリウム研磨剤。

11. 分散剤がポリアクリル酸アンモニウム塩である請求項 10 記載の酸化セリウム研磨剤。

12. 酸化セリウム粒子をポリアクリル酸アンモニウム塩を含有する水に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

13. 酸化セリウム粒子が炭酸セリウムを焼成した酸化セリウムである請求項 1 ～ 12 各項記載の酸化セリウム研磨剤。

14. 請求項 1 ～ 13 各項記載の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とする基板の研磨法。

15. 所定の基板がシリカ膜が形成された半導体チップである請求項 14 記載の基板の研磨法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01L21/304, 321, B24B37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01L21/304, 321, B24B37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-134435, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), May 28, 1996 (28. 05. 96), Page 1 (Family: none)	1-3, 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 15, 1997 (15. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

December 24, 1997 (24. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/03490

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl^H H 01 L 21 / 304, 321
B 24 B 37 / 00

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl^H H 01 L 21 / 304, 321
B 24 B 37 / 00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1972-1995年
日本国公開実用新案公報 1972-1995年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-134435, A (三井金属鉱業株式会社)、 28. 5月. 1996 (28. 05. 96)、 第1頁 (ファミリーなし)	1-3, 12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
15. 12. 97

国際調査報告の発送日 24.12.97

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
岩本 勉 印
4M 9355
電話番号 03-3581-1101 内線 3463

THIS PAGE BLANK (USPTO)